

1/19/1

009247736

WPI Acc No: 1992-375153/199246

XRAM Acc No: C92-166442

Alkali metal borohydride(s) prodn. for high yield - by  
heating metal hydride with boric oxide in hydrogen<sup>2</sup> and hydrogenation  
catalyst, for diborane high energy fuel

Patent Assignee: COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE (COMS )

Inventor: HUMBERT-DROZ C; LORTHIOIR S; TRENNOY S

Number of Countries: 005 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 512895	A1	19921111	EP 92401217	A	19920429	199246 B
FR 2676042	A1	19921106	FR 915402	A	19910502	199301
US 5294423	A	19940315	US 92873462	A	19920424	199411

Priority Applications (No Type Date): FR 915402 A 19910502

Cited Patents: 4.Jnl.Ref; CS 212962

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

EP 512895	A1	F	5	C01B-006/21	
-----------	----	---	---	-------------	--

Designated States (Regional): BE DE GB

FR 2676042	A1	11	C01B-006/21	
------------	----	----	-------------	--

US 5294423	A	3	C01B-006/17	
------------	---	---	-------------	--

Abstract (Basic): EP 512895 A

Prepn. comprises reacting alkali metal hydride with B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the presence of H<sub>2</sub> and a hydrogenation catalyst. Pref. catalyst is Raney Ni and the reaction is under a partial H<sub>2</sub> pressure of 0.1 - 1 MPa. A pref. process comprises (a) mixing the metal hydride and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- powder and powdered hydrogenation catalyst, (b) introducing the powder mixt. into an oven, (c) heating the mixt. at 250-350 deg.C. under an atmos. of H<sub>2</sub> for 12-72 hrs. and (d) sepg. the alkali metal borohydride produced. The process may be in a static oven under a H<sub>2</sub> pressure of 0.1 - 1 MPa, under agitation in a static oven under 0.1 MPa, or in a rotary oven under 0.1 MPa. The alkali metal hydride is recovered e.g. by selective extn. with ethyl ether. The recovered borohydride is pref. thermal desolvation treated at 50-200 deg.C under 0.135 Pa.

USE/ADVANTAGE - Reactive agents in organic synthesis.

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): US 5294423 A

Prepn. of an alkali metal borohydride (I) comprises catalytically hydrogenating boric anhydride with alkali metal hydride in the presence of H<sub>2</sub> and a hydrogenation catalyst.

The catalyst is Raney Nickel and the reaction is performed under a partial H<sub>2</sub> pressure of 0.1-1MPa. The mixt. is pref. heated in an oven at 250-350 deg.C under an H<sub>2</sub> atmosphere for 12-72 hrs.

USE/ADVANTAGE - (I) is used as a high energy constituent of special fuels and as a reagent in modern organic synthesis. High yields of (I) are possible because of the use of the hydrogenation catalyst.

Dwg.0/0

Title Terms: ALKALI; METAL; BOROHYDRIDE; PRODUCE; HIGH; YIELD; HEAT; METAL; HYDRIDE; BORIC; OXIDE; HYDROGEN; HYDROGENATION; CATALYST; DI; BORANE; HIGH; ENERGY; FUEL

Derwent Class: E34; K04

International Patent Class (Main): C01B-006/17; C01B-006/21

International Patent Class (Additional): B01J-025/02; C01B-006/10

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): E31-Q02; K04-F; N06-C

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* A100 A103 A111 A940 B105 B720 B760 B809 B831 C101 C802 C804 C805  
C806 C807 M411 M720 M903 M904 N412 N441 N513 N514 N521 N522 Q443  
R01997-P R03307-P

\*02\* A428 C810 M411 M730 M903 Q421

Derwent Registry Numbers: 1498-S; 1532-S

Specific Compound Numbers: R01997-P; R03307-P

Derwent WPI (Dialog® File 351): (c) 2001 Derwent Info Ltd. All rights reserved.

---

© 2001 The Dialog Corporation plc



(11) Numéro de publication : **0 512 895 A1**

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **92401217.2**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> : **C01B 6/21, A23L 3/3436**

(22) Date de dépôt : **29.04.92**

(30) Priorité : **02.05.91 FR 9105402**

(43) Date de publication de la demande :  
**11.11.92 Bulletin 92/46**

(84) Etats contractants désignés :  
**BE DE GB**

(71) Demandeur : **COMMISSARIAT A L'ENERGIE  
ATOMIQUE**  
**31-33, rue de la Fédération**  
**F-75015 Paris (FR)**

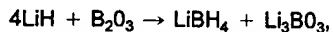
(72) Inventeur : **Lorthioir, Stéphane**  
**7, Impasse de la Ferme, Quincampoix**  
**F-91600 Savigny sur Orge (FR)**  
Inventeur : **Humbert-Droz, Claude**  
**120 Chemin du Bols-Chaperon**  
**F-91640 Briis-sous-Forges (FR)**  
Inventeur : **Trennoy, Serge**  
**60 rue Gaston Navailles**  
**F-93330 Neuilly sur Marne (FR)**

(74) Mandataire : **Mongrédien, André et al**  
**c/o BREVATOME 25, rue de Ponthieu**  
**F-75008 Paris (FR)**

(54) **Procédé de préparation d'un borohydrure de métal alcalin tel que le borohydrure de lithium.**

(57) L'invention concerne un procédé de préparation d'un borohydrure de métal alcalin.

Selon ce procédé, on porte à une température de 250 à 300°C, sous atmosphère d'hydrogène, un mélange d'hydruure de métal alcalin, d'anhydride borique et d'un catalyseur d'hydrogénation tel que le nickel de Raney. On obtient ainsi un borohydrure de métal alcalin tel que le borohydrure de lithium, selon la réaction suivante :



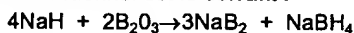
avec un rendement qui peut atteindre 93,3% à une température de 300°C.

EP 0 512 895 A1

La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un borohydrure de métal alcalin, en particulier de borohydrure de lithium.

Les borohydrures de métaux alcalins sont des produits intéressants, notamment en tant qu'intermédiaires pour la préparation du diborane, composé fondamental de la chimie des boranes qui sont utilisables en particulier comme constituants de haute énergie pour carburants spéciaux et comme réactifs dans la synthèse organique moderne.

Un procédé connu de préparation de borohydrures de sodium utilise comme produit de départ l'hydru-  
re du métal alcalin correspondant, comme il est décrit par Schlesinger et al dans J. Am. Chem. Soc., 1953, vol. 75, p. 205 à 209. Ce procédé consiste à faire réagir l'hydru-  
re de sodium avec du borate de méthyle ou de l'oxyde borique. Dans le cas de l'oxyde borique où le schéma réactionnel est le suivant :



on effectue la réaction à une température de 330 à 350°C, pendant 20 à 48 heures. Ainsi, comme il est indiqué à la page 208 de ce document, il est nécessaire d'opérer à une température supérieure à 300°C pour obtenir un rendement acceptable en borohydrure de sodium.

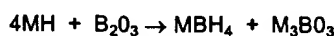
Pour la préparation de borohydrure de lithium, la pratique habituelle est de partir du borohydrure de sodium et de faire réagir celui-ci avec un halogénure de lithium tel que LiBr ou LiCl dans un solvant organique approprié, comme il est décrit dans Inorg. Chem., 1981, 20, p. 4454-4456 et Inorg. Chem., 1982, 21, p. 3657.

Ainsi, les procédés connus de préparation de borohydrure de sodium et de borohydrure de lithium font appel à des mécanismes réactionnels différents.

La présente invention a précisément pour objet un procédé de préparation d'un borohydrure de métal alcalin notamment de borohydrure de lithium, basé sur la réaction d'un hydru-  
re du métal alcalin avec de l'anhydride borique, qui conduit à des rendements plus élevés que ceux que l'on obtient dans le cas du procédé connu de préparation de NaBH<sub>4</sub> où le rendement n'est que de 51%.

Selon l'invention, le procédé de préparation d'un borohydrure de métal alcalin par réaction de l'hydru-  
re du métal alcalin avec de l'anhydride borique se caractérise en ce que l'on effectue la réaction en présence d'hydrogène, et d'un catalyseur d'hydrogénation.

Le fait d'utiliser une atmosphère d'hydrogène, par exemple une pression partielle d'hydrogène de 0,1 à 1MPa, et un catalyseur d'hydrogénation permet ainsi de réaliser la réaction selon le schéma réactionnel suivant :



dans lequel M est le métal alcalin,

qui est bien différent des schémas réactionnels décrits par Schlesinger et al dans le document précité et peut être réalisé avec un rendement élevé en bo-

rohydru-  
re à des températures plus basses que celles utilisées par Schlesinger et al.

Les catalyseurs utilisés dans le procédé de l'invention sont des catalyseurs d'hydrogénation classique, de préférence sous forme de poudre finement divisée.

A titre d'exemple de tels catalyseurs, on peut citer le nickel de Raney, le platine, le palladium et les zéolithes au lanthane.

Pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention, on effectue de préférence les étapes suivantes :

- a) mélanger une poudre de l'hydru-  
re du métal alcalin avec de la poudre d'anhydride borique et une poudre du catalyseur d'hydrogénation,
- b) introduire le mélange de poudres dans un four,
- c) porter le mélange dans le four à une température de 250 à 350°C sous atmosphère d'hydrogène pendant 12 à 72h, et
- d) séparer le borohydrure de métal alcalin produit.

Dans la première étape, on mélange de la poudre d'hydru-  
re du métal alcalin avec de la poudre d'anhydride borique et le catalyseur, en utilisant de préférence des quantités d'hydru-  
re et d'anhydride borique telles qu'elles correspondent sensiblement à 4mol d'hydru-  
re du métal alcalin par mol d'anhydride borique et en ajoutant environ 5 à 10% en poids du catalyseur d'hydrogénation. On peut réaliser le mélange dans un flacon en polypropylène contenant une certaine quantité de billes en alumine pour obtenir un mélange homogène.

Après préparation du mélange, on introduit celui-ci dans un four, par exemple dans un creuset en fer Armco®. On peut utiliser différents types de fours, en particulier des fours statiques et des fours rotatifs. Lorsqu'on utilise un four statique, il est nécessaire d'opérer sous une pression d'hydrogène élevée, par exemple de 0,1 à 1MPa, pour obtenir un rendement satisfaisant.

Toutefois, on peut opérer avec un four statique sous une pression d'hydrogène faible, par exemple d'environ 0,1MPa à condition de réaliser une agitation du mélange dans le four.

Dans le cas où l'on utilise un four rotatif, on peut employer une pression partielle d'hydrogène faible, par exemple d'environ 0,1MPa.

On porte ensuite le mélange dans le four à la température voulue, pendant une durée qui peut varier de 12 à 72h.

La durée est choisie en particulier en fonction de la température et de la pression d'hydrogène utilisées, de façon à obtenir un rendement élevé.

Après réaction, on sépare le borohydrure de métal alcalin produit en l'extrayant sélectivement du produit de la réaction dans un solvant approprié, par exemple de l'éthéréthylé, du tétrahydrofur ou de l'isopropylamine.

Ceci peut être effectué en plaçant le produit de la

réaction présent dans le creuset sorti du four, dans un ballon tricol sous atmosphère neutre, ayant par exemple une humidité résidu  $H_2$  inférieure à 40ppm, puis en ajoutant de l'éther éthylique préalablement séché par de l'hydruure de lithium-aluminium de manière à extraire sélectivement, sous reflux et sous agitation, le borohydruure du métal alcalin. Après dissolution du borohydruure dans l'éther éthylique, on filtre la solution de manière à en extraire les particules solides. On peut récupérer ensuite le borohydruure par évaporation directe de l'éther éthylique. Généralement, on réalise ensuite un traitement thermique à une température de 50 à 200°C et sous une pression d'environ 0,135Pa pour purifier le borohydruure du métal alcalin.

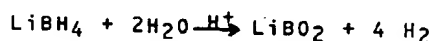
Les exemples suivants, donnés bien entendu à titre non limitatif, illustrent la mise en oeuvre du procédé de l'invention pour la préparation du borohydruure de lithium à partir d'hydruure de lithium.

#### Exemple 1.

Dans cet exemple, on mélange de la poudre d'hydruure de lithium ayant une granulométrie moyenne de 50 $\mu$ m et de la poudre d'oxyde borique ayant une granulométrie moyenne de 90 $\mu$ m de façon à avoir un rapport molaire LiH/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 4 et on ajoute au mélange 10% en poids de nickel de Raney. On introduit ensuite le mélange dans le creuset d'un four fixe, et on le maintient dans le four sous une pression d'hydrogène de 0,7MPa, à une température de 350°C, pendant 72 heures.

On extrait ensuite le borohydruure de lithium produit dans le four en plaçant dans un ballon tricol les produits de la réaction et en ajoutant de l'éther éthylique pour réaliser la dissolution sous reflux et sous agitation. Après dissolution, on filtre la solution et on récupère le borohydruure de lithium par évaporation directe de l'éther éthylique. On le désolvate ensuite par un traitement thermique à 100°C, sous une pression de 0,135Pa.

On évalue ensuite la pureté du borohydruure de lithium ainsi produit en mesurant l'hydrogène actif dégagé lors de l'hydrolyse du composé en milieu acide selon la réaction :



On trouve que la pureté est supérieure à 99,5%.

La quantité de borohydruure de lithium produite correspond à un rendement de 59,3% par rapport à l'hydruure de lithium de départ.

#### Exemple comparatif 1.

On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1 pour préparer le borohydruure de lithium, sauf qu'on n'ajoute pas de catalyseur au mélange réactionnel.

Dans ces conditions, la pureté du produit est également supérieure à 99,5%, mais le rendement n'est que de 14%.

#### Exemple 2.

Dans cet exemple, on suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1, mais on réalise la réaction à une température de 300°C, pendant 72 heures.

Dans ces conditions, le rendement est de 85,6% et l'on obtient du borohydruure de lithium ayant un degré de pureté supérieur à 99,5% comme dans l'exemple 1.

En comparant les résultats des exemples 1 et 2, on constate que l'on obtient un rendement supérieur en opérant seulement à une température de 300°C.

#### Exemple 3.

Dans cet exemple, on suit le même mode opératoire que dans l'exemple 2, mais on réalise la réaction à 300°C pendant 48h au lieu de 72h.

Dans ces conditions, le rendement est de 93,3% et l'on obtient du borohydruure de lithium ayant également un degré de pureté supérieur à 99,5%.

En comparant les résultats des exemples 2 et 3, on constate que l'on obtient un rendement supérieur en réalisant la réaction pendant 48h au lieu de 72h.

Ainsi, le procédé de l'invention est très intéressant car il permet d'obtenir des rendements supérieurs à ceux obtenus avec les procédés connus, en utilisant des températures inférieures, en particulier grâce à l'emploi d'un catalyseur d'hydrogénation.

Bien que les exemples donnés ci-dessus concernent uniquement le lithium, le procédé de l'invention s'applique de la même façon aux autres métaux alcalins, par exemple au sodium et au potassium.

#### Revendications

1. Procédé de préparation d'un borohydruure de métal alcalin par réaction de l'hydruure du métal alcalin avec de l'anhydride borique, caractérisé en ce que l'on effectue la réaction en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrogénation.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur est du nickel de Raney.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on réalise la réaction sous une pression partielle d'hydrogène de 0,1 à 1MPa.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- a) mélanger une poudre de l'hydru de métal alcalin avec de la poudre d'anhydride borique et un poudre du catalyseur d'hydrogénation,  
b) introduire le mélange de poudres dans un four, 5  
c) porter le mélange dans le four à une température de 250 à 350°C sous atmosphère d'hydrogène pendant 12 à 72h, et  
d) séparer le borohydru de métal alcalin produit. 10
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on utilise un four statique et une pression d'hydrogène de 0,1 à 1MPa. 15
6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on utilise un four statique sous agitation et une pression d'hydrogène d'environ 0,1MPa.
7. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on utilise un four rotatif et une pression d'hydrogène d'environ 0,1MPa. 20
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on sépare le borohydru de métal alcalin par extraction sélective dans de l'éther éthylique. 25
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'on soumet ensuite le borohydru du métal alcalin à un traitement thermique de désolvation, à une température de 50 à 200°C sous une pression d'environ 0,135Pa. 30
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le métal alcalin est le lithium. 35

40

45

50

55

4



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 40 1217

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 100, no. 24, 11 Juin 1984, Columbus, Ohio, US; abstract no. 194525B, & CS-A-212 962 (V. PROCHAZKA ET AL) 1 Janvier 1984	1	C01B6/21
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 86, no. 14, 4 Avril 1977, Columbus, Ohio, US; abstract no. 96970R, D.S. STASINEVICH ET AL: 'Thermochemistry and thermodynamics of high temperature reactions for the formation of alkali metal tetrahydroborates' & Zh. Fiz. Khim. 1976, vol. 50, no. 12, pages 3109-3111	1	
A,D	--- JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY vol. 75, no. 1, 5 Janvier 1953, WASHINGTON, US pages 205 - 209; SCHLESINGER ET AL: 'The preparation of sodium borohydride by the high temperature reaction of sodium hydride with borate esters' * page 208, colonne de droite, ligne 10 - ligne 29 *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C01B
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche BERLIN		Date d'achèvement de la recherche 22 JUIN 1992	Examineur CLEMENT J-P.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 (01.81) (P0402)